

# 世界をリードし地球環境に貢献する高機能表面処理鋼板

Advanced Coated Steel Sheets with Excellent Functions to Satisfy Ecological Requirements

実川 正治 鉄鋼事業部 薄板セクター部 部長  
山下 正明 総合材料技術研究所 表面処理研究部 部長 工博

Masaharu Jitsukawa  
Masaaki Yamashita

当社では多様な顧客要望を的確に捉えた、各種表面処理鋼板を開発している。本稿では、自動車、家電、建材、容器の各分野において当社が独自に開発した表面処理鋼板の開発・商品化を述べ、さらに近年注目されている環境調和を目指したクロムフリー鋼板を紹介する。

*A range of new coated steel sheets has been developed in response to customer demand for superior performance. This paper describes a number of these new, coated steel sheets developed by NKK, designed specifically for automobile bodies, electrical appliances, construction, and can-making. Chromium-free coated steel sheets aimed at satisfying ecological requirements are also introduced.*

## 1. はじめに

1961年に現京浜製鉄所水江地区において連続溶融亜鉛めっきライン(No.1 CGL)が稼動したことが当社の表面処理鋼板の歴史の始まりである。その翌年に連続電気錫めっきライン(ETL)が稼動し、その後1990年代初頭にかけて同地区に、No.2, 3, 4 CGL, 連続塗装ライン(No.1, 2, 3 CCL)が建設された。一方、福山製鉄所は1966年に連続電気亜鉛めっきライン(No.1 EGL)が最初に稼動し、続いて1971年にはNo.1 ETLとNo.1 CGLが、その後No.2, 3, 4, 5 EGL, No.2, 3CGL, ティンフリースチールライン(No.1, 2 TFS)が建設され、現在では当社の表面処理鋼板の主力工場となっている。

当社では、薄板の主要用途である自動車、家電、建材、容器などの各分野で、防錆強化を中心として、品質向上、高機能・多機能化の要求に応え、多様な表面処理鋼板を開発・商品化し、需要の増大に対応してきた。本稿では、多様な需要家要望に的確に対応して開発・商品化した、自動車、家電、建材、容器の各用途向け表面処理鋼板および環境調和を目指した最新表面処理技術を紹介する。

## 2. 表面処理鋼板の研究開発

### 2.1 自動車用表面処理鋼板

1960年代、北米・北欧などの積雪地帯で冬季の交通確保のために路上散布される融雪塩の量が増すにつれて、車体腐食という社会問題が深刻化してきた。1976年、カナダ政府は自動車の防錆品質の基準を提示し、これが契機となって各自動車メーカーは防錆保証期間を設定するようになった。

この保証期間は Fig.1 に示した防錆基準(目標)の強化に対応して年々延長され、最近では使用済み自動車のリサ

イクル促進の観点から欧州の自動車メーカーを中心に『12年保証』が宣言されている<sup>1)</sup>。

一方、我が国でも融雪塩の散布量が年々増加しているうえ、中古車市場における評価が新車の売れ行きを左右する傾向が強いため、現在では、国内向け自動車にも同様な防錆仕様が設定されている。

このような、車体防錆強化への社会的ニーズを背景に、当社は特徴ある自動車用表面処理鋼板を開発し、お客様に提供してきた。本節では、当社が世界に先駆けて開発した商品およびそれらの製造技術について紹介する。

#### 2.1.1 合金電気めっき鋼板(NKFZ, UZA, EZA, EZB)

1970年代後半、当社は自動車用表面処理鋼板として世界で初めてNKFZおよびUZAという2種の合金電気めっき鋼板を開発、商品化した。前者はZn-Co-Cr電気めっき鋼板であり、Znめっき中にCoおよびCrを共析させることにより、裸耐食性を飛躍的に向上させた<sup>2)</sup>。一方、後者は電気亜鉛めっき鋼板UZに熱処理を施したZn-Fe合金めっき鋼板であり、優れた塗装性および塗装後の耐食性を特徴とした。

これらの商品は、当時欧米で採用されていた亜鉛めっき鋼板と比較してプレス成形性や溶接性に優れるため車両の生産性を重視する国内自動車メーカーのニーズに適合するとともに、以下に述べるZn-Fe系やZn-Ni系など1980年代に隆盛を極める自動車用合金電気めっき鋼板開発の引き金になった点でその意義は深い。

電気亜鉛めっき鋼板UZを熱処理しZn-FeとしたUZAに対し、電気めっきライン(EGL)内でZn-Fe電気めっき皮膜を直接製造する技術開発を行い、EZA<sup>3)</sup>ならびにEZBを開発した。前者は15~25%Feを含有するZn-Fe電気めっき皮膜であり、UZAと同等の優れた塗装後耐食性を示す。

当時の車体防錆は消費者の目に直接触れない内板が主体

|   | 1970  | 1980  | 1990 | 2000   |  |
|---|---|---|------|--|--|
| Code and target of anti-corrosion   |   | Canadian anti-corrosion code (5-1.5)<br>North American anti-corrosion target (10 - 5)<br>European 12 years guarantee (12) |      |  | Remarks: Perforation corrosion<br>Cosmetic corrosion |
| Transition of coatings applied to body in white by Japanese vehicle manufacturers (exposed parts) | One side alloy coating  | Double layer galvanized coating   |      | Galvanized coating<br>Galvanized coating with lubricant film |  |
|   |   | Double layer Zn-Fe alloy electro-deposited coating  |      |  |  |
|   | Zincrometal   | Zn-Ni alloy electro-deposited coating   |      | Organic composite coating                                    |  |
| NKK's coated products developed for vehicle application   | ○'77 Zn-Co-Cr alloy electro-deposited steel sheet (FZ)<br>○'78 Heat treated Zn-Fe alloy coated steel sheet (UZA)<br>○'82 Zn-Fe alloy electro-deposited steel sheet (EZA)<br>○'82 Zn-Ni alloy electro-deposited steel sheet (EZN)<br>○'83 Double layer Zn-Fe alloy electro-deposited steel sheet (EZB)<br>○'85 Organic composite coated steel sheet (EZN-UC)<br>○'90 Galvanized steel sheet for exposed parts (PZA)<br>○'90 Double layer galvanized steel sheet (PZB・PZM)<br>○'96 Galvanized steel sheet with modified surface (PZA-N) |   |      |  |  |

Fig.1 NKK's coated products for vehicle application

であり、外板にはめっき面でのカチオン電着塗装時の塗装欠陥（クレータリング）を防止するために、片面めっき鋼板（非塗装面にのみめっきを施した鋼板）が採用されていた。EZBは2層めっき鋼板でありEZAの上層にFe含有量の高いFe-Zn電気めっき皮膜を付与したもので、耐食性とともな耐水密着性・耐EDクレータリング性に優れることを特徴とする（Fig.2）<sup>4)</sup>。鋼板に2層のめっきを施し、それぞれの層に異なる役割を分担させるという斬新な概念<sup>5)</sup>は、その後の自動車用表面処理鋼板開発に大きく影響を与えたことは特筆に値する。おりしも防錆基準の強化に適合するために、それまで用いられていた片面めっき鋼板から両面めっき鋼板への転換が図られる時期であった。EZBの優れた耐EDクレータリング性は両面めっき鋼板の外板への採用を初めて可能にした。

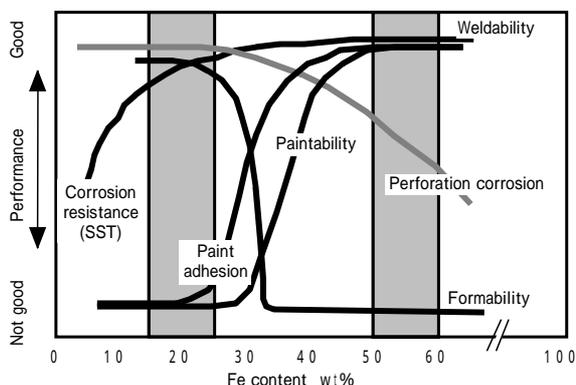


Fig.2 Relationship between performance and iron content in the Zn-Fe coating

### 2.1.2 薄膜有機複合被覆鋼板 (EZN-UC)

1970年代、クロメート処理を施した冷延鋼板に亜鉛粉末含有塗膜を塗布した、ジンクロメタルが自動車用鋼板として採用された。ジンクロメタルは裸耐食性に優れるため、電着塗装の付き廻りが不十分な袋構造部の防食に有効であると考えられたが、プレス成形時の塗膜剥離やそれに伴う耐食性の低下、さらには溶接性の劣化など多くの問題が顕在化してきた。

当社はこれらの問題点を解決するとともに、耐食性の更なる向上をも意図し、全く新しい観点から薄膜有機複合被覆鋼板 EZN-UC を他社に先駆けて開発、1985年に商品化した<sup>6)</sup>。この皮膜の特徴は、Fig.3に示すように、(1)有機複合シリケート皮膜のバリア効果、(2)クロメート皮膜の不動態化効果、および(3)Zn-Ni電気めっき皮膜の防食効果を組み合わせることにより厚さ約1μmの薄膜有機被覆で高耐食化を実現、さらにプレス成形性や溶接性を飛躍的に向上させた点にある。本商品は、その後低温焼付可能で耐食性をさらに向上させた EZN-UC II の開発に繋がり、現在に至っている。

### 2.1.3 合金化溶融亜鉛めっき鋼板 (PZA, PZB, PZM)

Big 3の防錆目標『10-5-2-1』『10年間孔あき腐食無し、5年間ボデー表面錆無し、2年間エンジンルーム内錆無し、1年間足廻り部品の錆無し』に適合させるために、我が国の自動車メーカーは1980年代後半、さらなる防錆強化の方針を打ち出した。それまでZn-Fe電気めっき鋼板（20g/m<sup>2</sup>（膜厚換算：2.8μm））を採用していたメーカーは比較的容易に厚目付け化が可能な合金化溶融亜鉛めっき

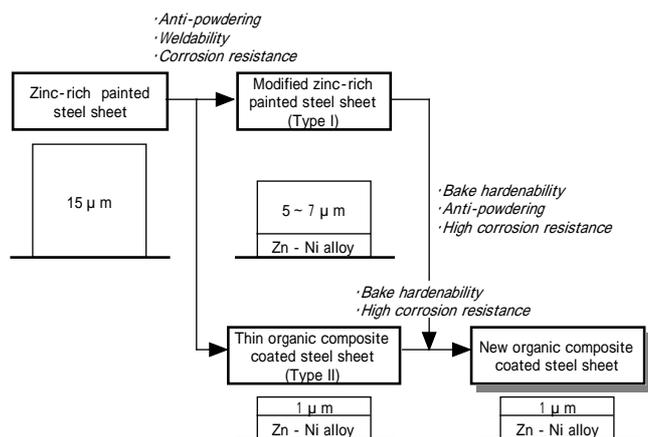


Fig.3 Flow diagram for the development of new organic composite coated steel sheets

鋼板 (Zn-Fe 溶融めっき鋼板：付着量 60g/m<sup>2</sup>：膜厚換算：8.4 μm) を採用し、薄膜有機複合被覆鋼板 (20g/m<sup>2</sup> (膜厚換算：2.8 μm)) を採用していたメーカーは Zn-Ni 電気めっき皮膜の厚目付け化 (30g/m<sup>2</sup> (膜厚換算：4.2 μm)) で対応した。

連続溶融亜鉛めっきライン CGL で製造される合金化溶融亜鉛めっき鋼板 PZA は、めっき原板を還元焼鈍した後、還元雰囲気中をめっき温度まで冷却し、溶融亜鉛に浸漬、さらに合金化処理と称する熱処理を施すことにより製造される。また、2層合金化溶融亜鉛めっき鋼板 (PZB, PZM) はライン内で PZA の上層に Fe 含有量の高い Fe-Zn 電気めっき皮膜を付与した商品である。

PZA を自動車外板に初めて適用するためにはいくつかの課題が存在した。表面品質上の課題に対し、当社は最新鋭の福山 No.2 CGL を建設し、各種の設備対応および品質管理を実施することにより、外板品質を満足する商品の安定製造を可能にした<sup>7)</sup>。これらの技術は 1992 年および 1993 年に稼働した福山 No.3 CGL および京浜 No.4 CGL にも生かされ、各方面の需要家から良好な評価を受けている。

一方、厚目付け化に伴い、皮膜品質上の課題も顕在化した。皮膜の付着量が増すと、プレス成形時に皮膜が剥離するいわゆるパウダリング現象が起こり易くなり、さらに皮膜構造の影響を受けて摺動性が劣化し易くなるなどプレス成形に関する問題点が明らかとなってきた。

当社は CGL 内で皮膜が形成される過程で起きる Fe-Zn 合金化反応に関し、詳細に基礎研究<sup>8)</sup>を行うとともに、福山 No.2 CGL 建設にあたり、皮膜制御、安定化に向けた各種の設備対応を実施し、お客様のニーズに合致した商品を再現性よく安定的に製造する技術をいち早く確立した。上記基礎検討の一部は、日本鉄鋼協会よりその学術的意義が認められ、依論文賞を授与されている。

さらに、PZA のプレス成形性をさらに向上させることを

目的に、当社は Ni 系無機潤滑皮膜を付与した PZA-N を商品化し、その優れた品質 (Fig.4) により、お客様から好評を得ているが、詳細については第 3 章で紹介する。

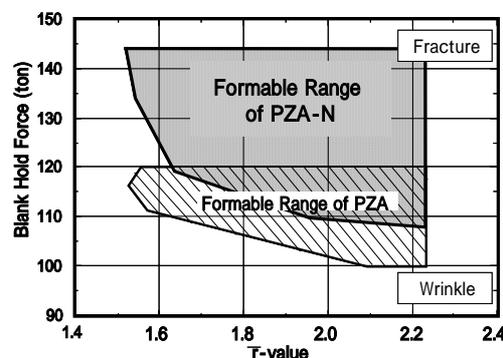


Fig.4 Relationship between formable range of steels and r-value

当社は、高度化するお客様のニーズに適確に応える商品を安定的に供給するため、製造技術についても率先して新技術を開発してきた。最新技術の導入例として、電気めっきプロセスにおける酸化イリジウム被覆電極の採用、溶融めっきプロセスにおける直火加熱炉、高周波誘導加熱炉の採用などがある。このような数多くの新技術開発により多くの特徴ある商品が生産されている。

さらに、他社に先駆けて積極的に展開している実車解体調査結果に基づく、当社の腐食評価・解析技術は、今後も高度化する自動車用新表面処理鋼板開発の一翼を担うばかりでなく、お客様からも高い評価を得ている。

## 2.2 家電用表面処理鋼板

当社では、家電製品などの防錆品質の向上や高機能化の動きに対応して、内装部品を対象に、主に無塗装化を狙いとした亜鉛系めっき鋼板表面に無機/有機系極薄膜を被覆した高機能化成処理鋼板を開発するとともに、外装部品を対象に、ポストコート省略を狙い亜鉛系めっき鋼板を下地とするプレコート鋼板の開発を活発に行ってきた。

### 2.2.1 高機能化成処理鋼板

化成処理鋼板とは、従来、主にリン酸塩処理やクロメート処理などの無機系化成処理皮膜を形成させた亜鉛めっき鋼板を意味していた。近年、家電製品の高機能化の要求に対応し、化成処理鋼板の多様化が進み、「化成処理鋼板とは、亜鉛系めっき鋼板の表面に、有機・無機系皮膜 (1~2 μm) を形成することにより、耐食性を基本として、塗装性、耐指紋性、潤滑性、着色などの各種機能を付与した鋼板」と位置付けられている<sup>9)</sup>。

#### (1) 高機能化成処理鋼板の開発経緯 (Fig.5)

高耐食性鋼板 UZ-NX は、電気亜鉛めっき鋼板の表面に反応型クロメート処理 + 有機複合シリケート樹脂皮膜 (アクリル-エポキシ-シリカ系)<sup>10)</sup>を形成させた表面処理鋼板

であり、当社が世界に先駆けて 1982 年に商品化した<sup>11)</sup>。UZ-NX は、優れた耐食性と塗料密着性を特長として、エアコンの室外機の塗装下地用途に使用され、現在では冷蔵庫、洗濯機、自動販売機などの外装部品の塗装下地や塗装を省略した内装部品で使用されている。なお、UZ-NX は 1982 年度市村賞を受賞した。

VTR などの AV 機器の普及とともに、商品価値の低下に繋がる組み立て作業者の指紋の付着を抑制する（目立たなくするため）耐指紋性鋼板 UZ-C2 を 1984 年に開発した。UZ-C2 は、人目に付きやすく耐指紋性の要求される VTR やステレオのバックパネルで使用され始め、これらの部位に適用されているシルクスクリーン印刷インクとの良好な密着性と SST100 時間程度（中耐食性）の耐食性を特長としている。また、AV・OA 機器のシャーシなどの無塗装内装部品用途を中心に、良好なアース性を特長として、適度の耐指紋性、中耐食性を有する耐食クロメート処理鋼板 UZ-MC を 1987 年に開発した<sup>12)</sup>。

潤滑鋼板 UZ-L2 は、非常に厳しい条件でプレス成形され、かつ加工後外観の要求レベルが高い、ファンヒーターのカートリッジタンクなどの用途に 1984 年に開発した<sup>13)</sup>。最近では、塗油作業による環境劣化や、溶剤脱脂に使用されてきた特定フロンの規制強化に対応し、完全に無塗油で成形が可能で、かつ成形後の外観が良好な高潤滑鋼板 UZ-SL を 1993 年に開発した(Fig.6)<sup>14),15)</sup>。UZ-SL は優れた特性が評価されて、1994 年度表面技術協会技術賞を受賞した。

これまで、無塗油での成形加工を可能とするための潤滑防錆鋼板と優れた塗料密着性が求められる耐指紋性鋼板は、潤滑性と塗料密着性という相反する特性のため、一般に用途に応じて使い分けられてきた<sup>9)</sup>。しかし、当社では、この潤滑性と塗料密着性を両立させ、同一の製品で幅広い用途に使用可能な有機複合被覆鋼板 UZ-C3 を 1996 年に開発した<sup>16)</sup>。これは、極性基の表面密度を高くできる特殊変性エチレン系樹脂を適用することにより、従来、潤滑剤を含有させることにより低下していた塗料密着性を、大幅に向上させたのが特徴である。なお、UZ-C3 は 1997 年度日本機械学会新技術開発賞（機械材料・材料加工部門）を受賞した。

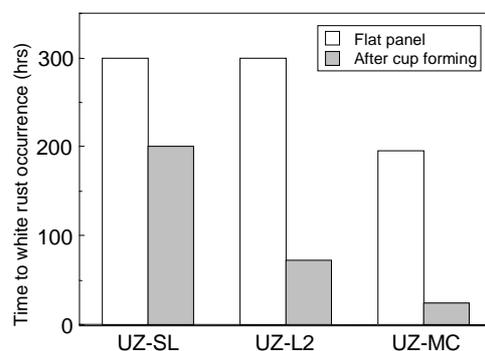


Fig.6 Corrosion resistance of various coated steel sheets in SST

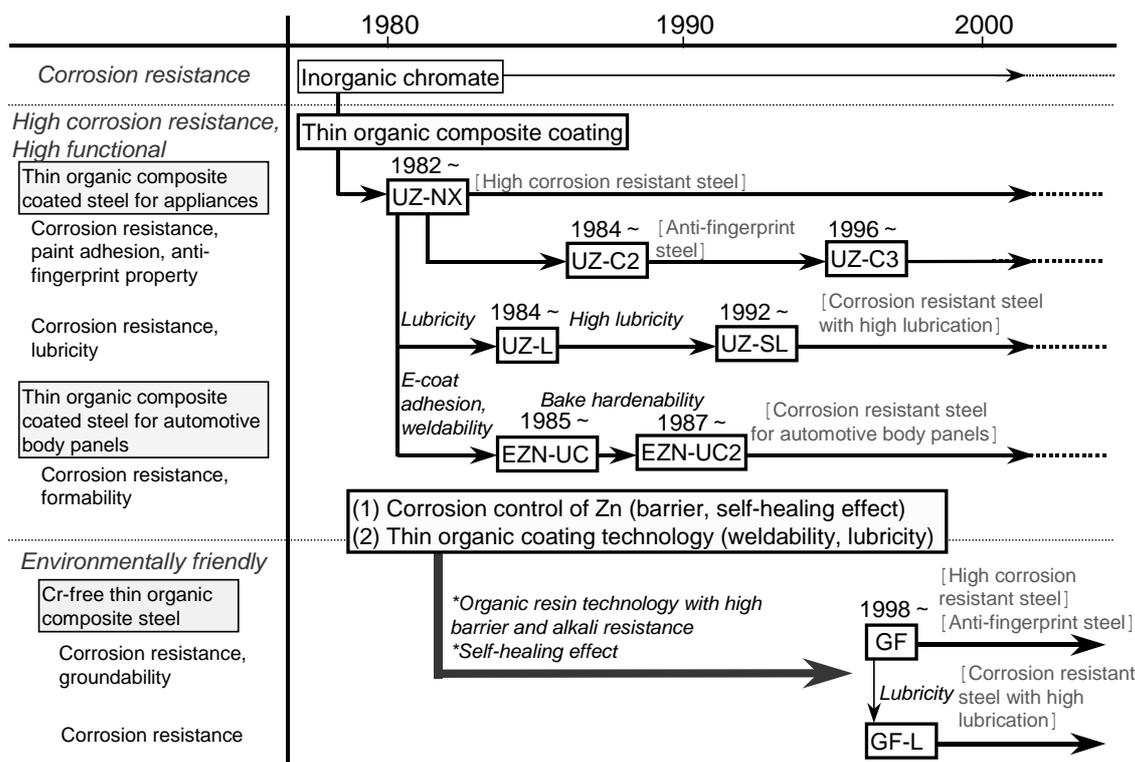


Fig.5 History and future trend of thin organic composite coated steel sheet

## (2) シリカによる腐食抑制機構

当社では、こうした商品開発とともに、化成処理分野での基礎的な検討にも注力してきた。耐指紋性鋼板や高耐食鋼板の上層有機樹脂薄膜中には、耐食性の向上を目的として超微粒子シリカ（コロイダルシリカ、ヒュームドシリカ、シリカゾル）が添加されている。シリカは、塩化物イオンが存在する腐食環境下で防食効果が認められ、特に乾湿が繰り返されるような腐食環境下で防食効果が顕著である<sup>17)</sup>。これは主に、腐食抑制に効果的な塩基性塩化亜鉛の生成を、シリカが促進しているためと考えられる<sup>18)</sup>。さらに腐食環境下でシリカは、オルソケイ酸として微量溶解することにより、ケイ酸イオンとめっき層から溶解した  $Zn^{2+}$  イオンとの間に不溶性の塩が形成され、これがバリアとなって腐食の抑制に寄与しているものと推定される<sup>18)</sup>。

### 2.2.2 塗装鋼板（プレコート鋼板）

家電用プレコート鋼板は、家電メーカーの塗装プロセスの合理化のみでなく、環境問題との関わりの中でその重要性がますます高まっている。当社は、1988年に家電用プレコート鋼板製造のためのCCLを新設、高品質な家電用プレコート鋼板「NKK エクセルコート」を商品化した。1998年にはポリエステル樹脂に、特殊な液晶性化合物を導入することにより、塗膜硬度と加工性を両立させた新塗膜を有する新プレコート鋼板「ジオフレックス」を開発商品化した。高度の加工性と耐傷付き性という相反する性質を始めて両立した<sup>19)</sup>。なお、「ジオフレックス」は1999年度日本塗装技術協会技術賞を受賞した。また、特殊樹脂の作用により高度な耐熱性・非粘着性を実現した「ルビコート」、抗菌プレコート鋼板などの種々の機能を付与したプレコート鋼板の開発商品化を行ってきた。プレコート鋼板には耐食性付与の目的で下地化成処理および下塗り塗膜に6価クロム化合物が使用されているが、最近ではクロメートを使用しないプレコート鋼板の要望が高まり、耐食性要求レベルの低い用途では一部実用化が始まっている。当社は独自のクロムフリー塗膜設計により家電用プレコート鋼板に必要とされる加工性と耐食性を高度に両立させた「クロムフリーエクセルコート」を開発した。今後、本プレコート鋼板により環境調和への本格的な対応を図っていく。

### 2.2.3 今後の家電用表面処理鋼板の展望

最近、地球規模の環境対策が重要視されるようになり、家電メーカーにおいても、自社の製品に使用する材料について、独自に「グリーン調達基準」を設定し、リサイクル・省エネ・地球環境保全に対し、積極的に取り組む姿勢を打ち出す動きがある<sup>20)</sup>。このグリーン調達基準の有害化学物質リストの中には、「6価クロムおよびその化合物」が、削減対象物質に挙げられている場合がある。当社では、環境規制の強化に対応して、クロメートを使用しない有機・無機複合系化成処理鋼板の開発に積極的に取り組んでおり、

1998年には耐食性と導電性を高度なレベルで両立させた「ジオフロンティアコート」を開発した。その詳細については4章に後述するが、今後、一般化成処理鋼板および高耐食性鋼板を含め、化成処理鋼板を全面的にクロムフリータイプに置き換えていく予定であり、コスト・性能の両面で、6価クロムの優れた自己修復作用にどこまで近付けられるかが、最大の研究課題である。そのためには、家電製品の実使用環境に適合した耐食性評価方法により、自己修復作用を補うような皮膜材料、あるいは、高バリア性の皮膜材料開発を行っていく必要があると考える。

### 2.3 建材用表面処理鋼板

建材分野において資源保護、メンテナンスフリーなどの観点から高耐久化志向が進行、使用材料の長寿命化がより一層求められている。建材分野で用いられる亜鉛系めっき鋼板についても、熔融亜鉛めっき鋼板から、より耐食性の優れたアルミ・亜鉛系合金めっき鋼板が用いられるようになってきた。なかでも55%アルミ・亜鉛合金めっき鋼板は優れた耐食性を示すことから、塗装、非塗装（薄膜有機複合被覆鋼板）のいずれにおいても生産量が増加している。当社はエヌケーケー鋼板㈱と共同で、耐食性に優れた55%アルミ・亜鉛合金めっき鋼板をベースとした品質優位性のある建材用表面処理鋼板の開発を行ってきた<sup>21)</sup>。

#### 2.3.1 高耐食55%アルミ・亜鉛合金めっき鋼板

55%アルミ・亜鉛合金めっき鋼板に1~2 $\mu$ mの有機皮膜を被覆した高耐食薄膜被覆鋼板に対する基本的な要求特性は、成形加工時のめっき皮膜のかじりを抑制する機能（加工性）と耐食性である。有機薄膜被覆の防食効果はめっき表面を被覆する不動態皮膜の防食性と腐食環境下における防食性の維持にかかっている。当社は、従来の有機系薄膜処理を発展させた「有機・無機複合3元系傾斜被膜構造」を特徴とする高耐食55%アルミ・亜鉛合金めっき鋼板「ジーニース」を開発商品化した<sup>22)</sup>。「ジーニース」は従来よりも高度な耐食性、成型加工性により市場から高い評価を得てきた。さらに、「ジーニース」で開発した傾斜皮膜構造を基本とし、皮膜中に自社開発した非クロム系新防食成分を導入することで、55%アルミ・亜鉛合金めっき鋼板の課題とされてきた加工部耐食性を飛躍的に向上させた「スーパージーニース」を開発商品化した<sup>23)</sup>。「スーパージーニース」は自己補修作用に優れた新防錆成分の作用により、加工により生じためっきクラック部において腐食環境下で防食保護皮膜を形成し、腐食進行を抑制する（Photo 1）。非クロム系防錆成分による耐食性の強化は環境調和性の向上にも大きく寄与している。また、有機樹脂成分の改良により優れた成形加工性（加工時の耐かじり性）が付与されている。「スーパージーニース」は2000年秋の製造開始以来、お客様よりその優れた品質特性が認められ、建材用高耐食55%アルミ・亜鉛合金めっき鋼板のニュースタンダードとしての地位を築きつつある。

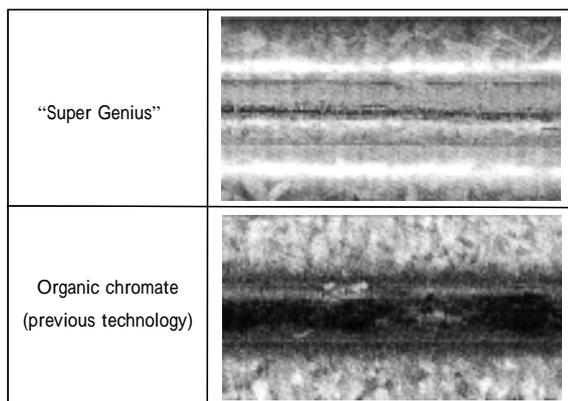


Photo 1 Appearance of formed area (3T bend)

### 2.3.2 高加工性塗装 55%アルミ・亜鉛合金めっき鋼板

55%アルミ・亜鉛合金めっき鋼板を下地とする塗装鋼板は耐食性に優れることから屋根、外壁などの用途で適用が急速に拡大している。しかしながら、ここでも、めっき皮膜が硬質であり曲げ加工部においてめっきクラックが発生、上層の塗膜にもクラックが伝播し、外観を損ねるばかりでなく、クラック部分からの腐食が進行するため、厳しい加工部位において適用は困難とされてきた。当社は、建材拡販を目的として加工性に優れた塗装 55%アルミ・亜鉛合金めっき鋼板の開発・商品化を企画、加工性に影響を与えるめっき皮膜と塗膜に着目し、独自の皮膜技術により世界で初めて高度の加工性と耐食性を両立した塗装 55%アルミ・亜鉛合金めっき鋼板「ガルフレックスカラー」を開発した<sup>24)</sup>。「ガルフレックスカラー」は独自の構造制御技術により硬度を亜鉛めっき鋼板レベルにまで軟質化させためっき皮膜と独自開発の高延性高密着性塗膜により55%アルミ・亜鉛合金めっき鋼板の持つ高い耐食性に加えて高度の加工性を得ることに成功した (Photo 2)。「ガルフレックスカラー」は高度の耐食性と加工性を有することから、建材における長寿命化およびデザインの多様化に応える商品として需要家から高い評価を得ている。またこれ以外にも、独特の意匠性を有する「スケルトンカラー」、建材屋根材に求められる高度の耐摩耗性を有する「タイマックス」など55%アルミ・亜鉛合金めっき鋼板をベースとした種々の高品質・高機能商品を生み出している。

### 2.4 缶用鋼板

ぶりき、TFSを素材とした缶は、食品缶詰や飲料缶として全世界に普及している。これまで、アルミ缶や紙、ペットボトルとの競争の激化、塗料に含まれる環境ホルモン(ビスフェノールA：BPA)問題の解決要請などによって、環境に優しくコスト競争力のある缶用鋼板の開発が強く求められてきた。近年のスチール缶の大きな流れは、溶接缶とプラスチックフィルムラミネート缶の普及である。当社は、新しい缶用鋼板を開発することで、このニーズに応えてきた。

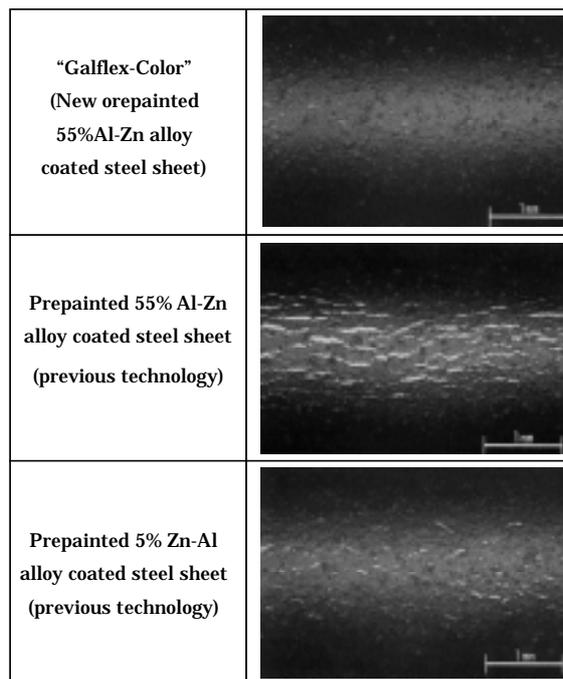


Photo 2 Appearance of formed area (3T bend)

### 2.4.1 溶接缶用鋼板

銅ワイヤーを介したラップシーム溶接法(スードロニック法)が実用化されて以来、溶接缶が普及した。ぶりきの錫は、軟質で電気伝導性に優れるため、高速溶接性を有している。この素材のコストをさらに安くする目的で、溶接缶用の表面処理技術を開発してきた。その方向は、(1) 錫めっき層を薄くする方向、(2) TFSの改質などに分けることができる。

#### (1) 極薄錫めっき溶接缶用鋼板「ライトウェル-N」

ぶりきの錫付着量を 1.0g/m<sup>2</sup>程度まで低下させただけの材料は LTS(Lightly Tin Coated Steel Sheet)<sup>25)</sup>として当初開発されたが、溶接性の低下と塗装後耐食性の低下が問題であった。そこでこれらを抑えるための技術を開発した。溶接性は、表面の金属錫量を 0.1g/m<sup>2</sup>以上保持しないと、低下する<sup>26)</sup>。素材は、両面または片面を塗装焼付けした後に溶接される。このとき鉄錫合金層の成長が起こり、金属錫量が減少する。錫めっきする前に微量のニッケルめっき(30mg/m<sup>2</sup>以下)を施し、リフローにより錫を島状化することで、鉄錫合金の成長が抑えられる<sup>27)</sup>。これによって、少ない錫めっき量で、高速溶接に必要な表面の金属錫を有効に残らせている。この材料は、TNS(Tin Nickel Coated Steel Sheet)<sup>28)</sup>と総称されていて、当社は、ニッケル、錫めっきをともにぶりきライン内で析出させた TNS、「ライトウェル-N」を開発<sup>29)</sup>、製造している。Fig.7に、この材料の断面構造の模式図を、Photo 3に、走査型電子顕微鏡写真を示す。

塗装後特性については、塗料密着性<sup>30)</sup>、耐塗膜下腐食性、耐糸状錆性の改善のため、約 10mg/m<sup>2</sup>の金属クロムと、同

量のクロム水和酸化物を析出させるクロム酸化処理を採用している。島状錫の存在は、耐糸状錆性に有効であり、クロム酸処理皮膜は、塗膜下での酸素過電圧を増大させ、酸素の還元（カソード）反応を抑制するため、耐食性の改善に有効となっている<sup>29)</sup>。

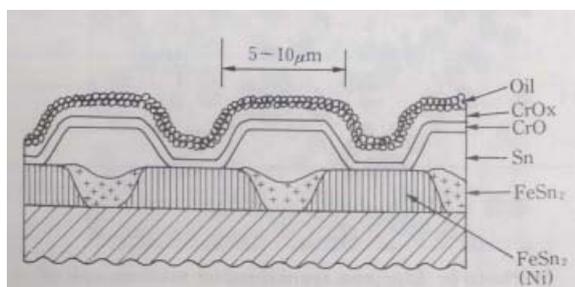


Fig.7 Schematic cross section diagrams of Litewel-N



Photo 3 Scanning electron micrograph of Litewel-N

## (2) 溶接缶用 TFS「ブライトウェル」

TFS の製造工程中の電解条件を正確にコントロールすることで、析出させる金属クロムの形態を全面粒状<sup>31)</sup>析出あるいは平板状析出させた金属クロム層の上に、従来より極めて薄い水和酸化物を被覆した溶接缶用 TFS<sup>32)</sup>を開発した。この TFS は、溶接加圧時に上層の水和酸化物が破壊されやすく、また溶接電流の通電経路が加圧部分内部で均等に形成され、通常の TFS と違って、ヒゲ状の鉄スブラッシュ（いわゆるチリ）が発生しにくく、無研磨での溶接を実現し、世界で初めて実用化を果たした。塗料密着性や耐食性は、従来 TFS と変わらず、ぶりきや LTS, TNS よりコストが安いので、18 リットル缶などで実用化され、使用が拡大している。

### 2.4.2 ラミネート鋼板

プラスチックフィルムを TFS にラミネートした材料が 2 ピース<sup>33)</sup>飲料缶として実用化され、これに対抗するかたちで、3 ピースの飲料缶<sup>34),35)</sup>も実用化された。これらは、環境問題への関心の高まりに伴って、急速に普及した。これらの素材を供給すると同時に、コストを下げ、飲料缶以外にも広く普及を図るために、独自のラミネート鋼板を開発、実用化してきた。

## (1) 食缶用ラミネート鋼板「ユニバーサル・ブライト」

BPA を含まず、塗装工程が省略可能で、現行の製缶設備にそのまま適応可能な素材の開発が望まれていた。そこで、世界で初めて「内容物取り出し性」を始めとする食品缶詰の要求特性を満たし、かつ低コストな食品缶詰用新ラミネート鋼板を開発、実用化した。

コストの観点から、安価なホモ PET フィルムの適用が望ましいが、結晶化速度が著しく速いため、製缶加工時に急激な結晶成長が起こり、加工性が阻害され、そのままでは適用できない。そこで、ホモ PET フィルムの非晶分子に擬似架橋構造をもたせることで、分子の運動性を低下させ、結晶化を抑制した。これによって、DRD 加工を可能にした。さらに、ラミネート後のフィルム層構造の適正化によって、飲料缶に用いられる共重合 PET ラミネート鋼板並みの優れた加工性付与に成功した。

一方、「内容物取り出し性」は、内容物とフィルムとの付着強度に依存する。Fig.8 に示すように、フィルム表面の濡れ性（表面自由エネルギー）が支配因子であった。

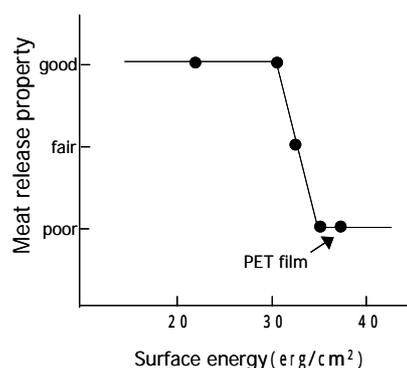


Fig.8 Effect of the surface energy of the materials on meat release property

特性の評価は、模擬内容物（肉、鶏卵、オートミール）を用いた。各種フィルムをラミネートした試験材を絞り成形した後、この内容物を充填し、レトルト処理（121℃、90 分間）を行った後、内容物を取り出す。その際の取り出し易さと、内容物の内表面への付着残りの状態を評価した。

この特性を改善のために、PET フィルムと内容物との濡れを抑制すること、すなわち PET フィルムの表面エネルギーを低下させることが必要であった。

表面エネルギーは、分散力成分、極性力成分に展開でき<sup>36)</sup>、PET フィルムの表面エネルギーが接着性に及ぼす影響については、エネルギーの極性力成分が接着力と関連する<sup>37)</sup>。そこで、PET 分子の極性部に着目し、フィルム表面の非極性化を果たした。界面活性作用を有する、天然植物油を PET 樹脂に微量添加して樹脂中に存在させることで、フィルム表面の PET 分子の極性部に作用して表面エネルギーを低下させることに成功し、良好な「内容物取り出し性」を達成した。

本材料の皮膜構造を Fig.9 に示す。PET フィルム表面(内容物に接する部分)に、界面活性作用を持った植物油(食品添加物)がわずかに添加された薄い層を設けている。本材料は、まず米国で食品缶詰として実用化され、現在、使用が拡大している

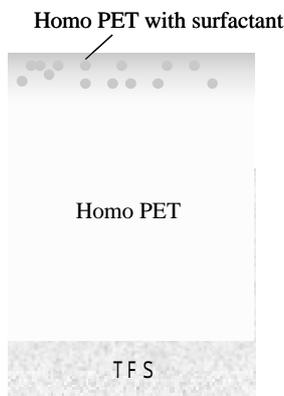


Fig.9 Schematic cross section diagrams of "Universal Bright"

(2) 一般缶用ラミネート鋼板<sup>38)</sup>

18 リットル、ペール缶に代表される一般缶分野においても、従来の塗装缶から、環境に配慮して、ラミネート缶への転換が要望されている。一般缶では、酸性からアルカリ性までの広範囲な pH 領域の内容物が充填される。そこで、化学的に安定なポリプロピレン (PP) フィルムを適用した新しいラミネート鋼板を開発し、実用化した。

Fig.10 にこの材料の構造を示す。下地に TFS を用い、新たに設計した 2 層 PP フィルムを熱融着によって積層させている。2 層フィルムの表層側には、印刷焼付けなどの耐熱性の観点から、融点の高い PP を配置している。

PP は、もともと難接着性であることから、接着層を設けている。この接着層には、酸変性により接着性を付与した PP に変性ポリエチレン (PE) を適量混入した組成の樹脂を用いた。変性 PE を混入することで、熱融着時の溶融濡れ性が改善するため、TFS との界面での密着力が増大する。これによって、高い密着力と、内容物に対する優れた耐食性を得ている。

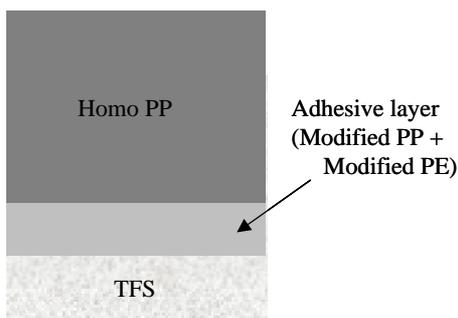


Fig.10 Schematic cross section diagrams of the laminated TFS for general line cans

2.5 耐食性評価技術

腐食促進試験法は表面処理鋼板開発の必須の試験法である。1980 年ごろまでは表面処理鋼板の腐食試験法といえば塩水噴霧試験 (Salt Spraying Test) であった。1980 年代になり自動車分野で亜鉛めっき鋼板が適用されるようになり、SST で得られた耐食性の序列が実際の腐食と相関が低いことが明らかとなった<sup>39)</sup>。自動車メーカーごとに独自の腐食試験法が開発され規格化された。規格がメーカーごとに異なっているばかりでなく、その耐食性序列がメーカーによって異なっていた。そこで、当社は実環境で優れた耐食性を示す表面処理鋼板を提供することを目的として、自動車の腐食実態解析に基づいた耐食性評価技術の開発に独自に 1990 年に入って着手した。その後、実車腐食を適正に再現する耐食性評価技術の研究開発を行うとともに、建材、家電分野の市場で適正な耐食性を示す表面処理鋼板の解析研究を行ってきた。以下、自動車、建材分野を中心に耐食性評価技術に関する当社技術の最近の進歩について紹介する。

自動車の腐食形態は穴あき腐食と外観錆に大別される。北米融雪塩地域や国内海岸地帯を走行した市場車に生成した各種鉄系腐食生成物を定量解析して、それを腐食機構に基づいた 3 元系状態図 (Fig.11)<sup>40)</sup> を考案し、自動車用腐食試験法の実車再現性を検定することに世界で初めて成功した。また、実車の外観腐食ならびに穴あき腐食は当時使用されていた合金めっき系では種類によらずめっき付着量で支配されている場合を明らかにした<sup>41),42)</sup>。また、亜鉛系めっき鋼板が鋼材の腐食に至るまでの期間を 4 段階に分割した新モデル (Fig.12) を提示した<sup>43)</sup>。すなわち腐食期間は、めっきが全面で残存しめっきが腐食する期間 ( 1 )、めっき面の一部が露出し、めっきが鋼との異種金属接触腐食により腐食する期間 ( 2 )、Zn 腐食生成物が鋼の腐食を抑制する期間 ( 3 )、Zn 腐食生成物の腐食抑制効果が失われ鋼が腐食して穴あきに至るまでの期間 ( 4 ) からなるとした。実車では、 1 だけではなく 3 も重要な役割を果たしていることを明らかにした。建材分野では、切断部端面や加工部からの赤錆発生・塗膜ふくれが問題となる。腐食試験法として、いまだに実環境と全く相関性のない SST (JIS Z2371) が一般的に使われているが、それに代わる腐食促進試験法はいまだに開発されていないのが現状である。そこで当社はスチールハウスの寿命予測に初めて適用し、スチールハウス各部位の部位別設計劣化係数を ACM 型腐食センサ<sup>44)</sup>により計測できることを明らかにした<sup>45)</sup>。

最近、LCC に代表されるように資源を適正に使用し効率的な商品設計が求められてきている。このような中で寿命予測技術を兼ね備えた評価技術が求められており、当社では現在その技術開発をお客様と協力して展開している。

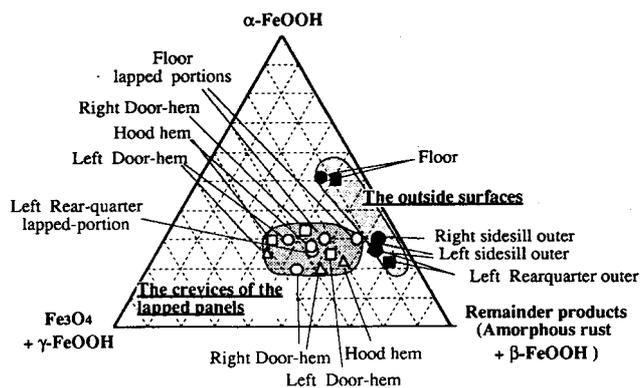


Fig.11 Ternary diagram for the rust composition in automobiles

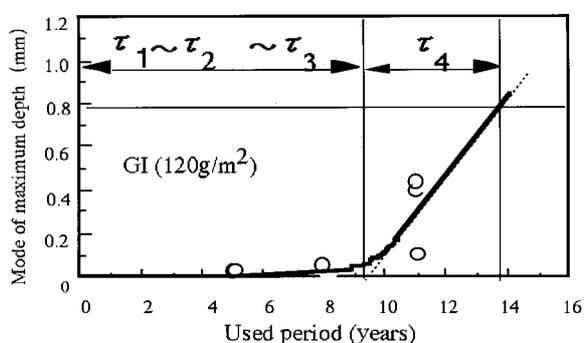


Fig.12 Schematic for corrosion process in the crevice of lapped panels on automobile

### 3. 自動車用高潤滑 PZA (PZA-N)の開発<sup>46)</sup>

1990年代に入り、自動車車体に対する防錆強化への社会的要求は、比較的低コストで厚目付け化が達成可能な合金化溶融亜鉛めっき鋼板の使用量を飛躍的に増加させた。

2.1.3項で言及したように、合金化溶融亜鉛めっき皮膜の付着量が増加すると、パウダリングや皮膜構造に起因する摺動性の劣化が起こり易くなる。特に、成形条件の厳しい一体成形大型パネルや難成形部品に合金化溶融亜鉛めっき鋼板が適用された場合、プレス割れを誘発するなどの問題が顕在化した。当社はこれまで一貫して、合金化溶融亜鉛めっき鋼板のプレス成形性向上に向けた研究開発を実施してきた。CGLに国内で初めて全高周波誘導加熱合金化炉を採用し、皮膜構造制御技術をいち早く確立したが、さらなるプレス成形性安定化に向けた開発に着手した。このようにして生まれた商品が、表面改質型高潤滑合金化溶融亜鉛めっき鋼板 PZA-Nである。

PZA-Nは1996年より営業生産を開始、サイドパネルなどの難成形部品に適用されている。さらに、鋼板材質のグレードダウンや成形の難しい高強度鋼板のプレス成形にも有効であることが確認され、お客様の材料コスト低減やPZAの適用範囲拡大に大きく貢献している。なお、このよ

うな工業的価値を評価され、日本金属学会より2001年度技術開発賞を受賞した<sup>47)</sup>。

ここでは、PZA-Nの皮膜設計思想および実用品質について概説する。

#### 3.1 皮膜設計の考え方

固体間の潤滑状態には、油膜などの流体膜が存在する流体潤滑状態および吸着分子膜を介して固体が接触する境界潤滑状態が存在する。実際のプレス成形では、低面圧の場合には流体潤滑と境界潤滑の混合状態であり、流体潤滑の比率が高い。ところが、面圧の上昇とともに、境界潤滑の領域が増え、金属どうしの直接接触が起こるようになる。このような金属間の接触によりミクロな凝着が発生すると摩擦抵抗は急激に増加する。

PZA-Nの皮膜設計にあたり、(1) プレス時の面圧や温度変化の影響を受け難く、安定して良好な潤滑性が得られる固体潤滑皮膜であること、(2) 極薄膜で高い潤滑性を発現させるためにプレス油との親和性を向上させ、強固な境界潤滑層を形成させること、(3) 境界潤滑層が破れ、金属どうしの直接接触が起きた場合でも耐凝着性が良好であること、(4) 低コストで容易に製造できること、(5) その他の特性がPZAと同等以上であること、の5点を開発目標とした。

PZA-NはPZAの表面に極薄のNi-Fe-O系無機潤滑皮膜を付与した表面改質型高潤滑合金化溶融亜鉛めっき鋼板であり、Fig.13にその皮膜構造と開発コンセプトを示す。

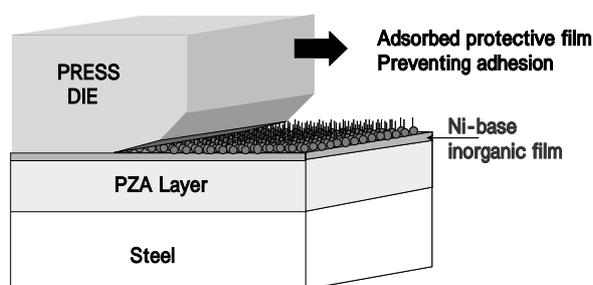


Fig.13 Structure and beneficial effects of the Ni-base inorganic lubricant film

#### 3.2 PZA-Nの実用品質

PZA-Nのプレス成形性を同一材質のPZAおよび2層合金化溶融亜鉛めっき鋼板PZBとともにFig.14に示す。プレス試験には実部品スケールのフロントフェンダーモデル金型を使用し、1200トン シングルアクションメカニカルプレス機にて10SPMの速度で成形した。プレス時のクッション力を変化させて、成形部品における割れおよびしわの発生状況を評価したところ、PZA-NはPZBと同等の良好なプレス成形性を示した。

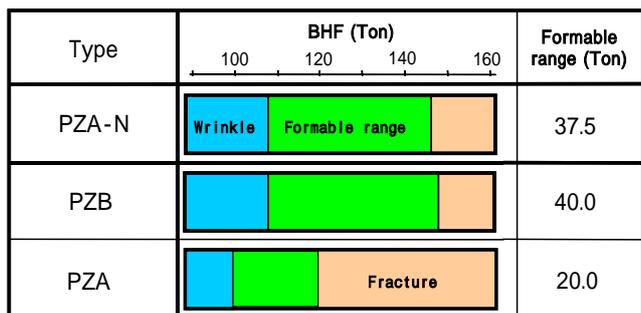


Fig.14 Formable range of PZA-N

Table 1 に PZA-N の実用品質を PZA および PZB と比較して示す。PZA-N は、PZB と同等の良好な潤滑性を極薄潤滑皮膜で達成した結果、PZB と比較して大幅に製造コストを低下させた。さらに、スポット溶接性および接着剤適合性が向上しており、耐食性、塗装性などの実用特性は、PZA と同等である。

Table 1 Performance of PZA-N

| Performance            | PZA-N | PZA | PZB |
|------------------------|-------|-----|-----|
| Press formability      |       |     |     |
| Powdering resistance   |       |     |     |
| Adhesive compatibility |       |     |     |
| Spot weldability       |       |     |     |
| Phosphatability        |       |     |     |
| ED cratering           |       |     |     |
| Corrosion resistance   |       |     |     |

:Excellent : Good :Worse

#### 4. 高機能クロムフリー化成処理鋼板「ジオフロンティアコート」の開発

当社は、高機能クロムフリー化成処理鋼板「ジオフロンティアコート」（以下、GF と略記する）を開発・工業化した<sup>48)・50)</sup>。

##### 4.1 独自の新規有機複合皮膜の特徴

一般に、有機複合皮膜の膜厚を増加させることにより耐食性は向上するが、導電性、溶接性は低下する。良好な導電性を確保するためには、1~2μm レベル以下の薄膜であることが必要であるが、従来のクロムフリー技術では、耐食性を確保するためには膜厚を 3μm 以上にする必要があり、導電性が劣っていた。

GF の開発では、以下の独自技術からなる有機複合皮膜の開発によって世界で初めて薄膜で高度な耐食性を実現し、耐食性と導電性を高度に両立させた ( Fig.15 )<sup>48)</sup>。

- (1) 高バリア性を有する独自の特殊キレート変性エポキシ樹脂
- (2) 自己補修性を有する独自の無機系防錆添加剤

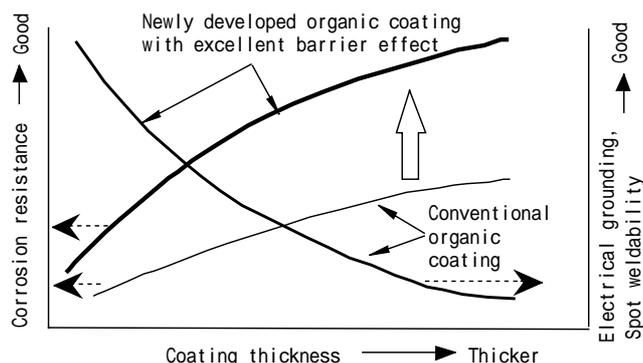


Fig.15 Basic concept of new chromium-free organic composite coating<sup>46)</sup>

##### 4.2 開発品の特徴

Photo 4<sup>48)</sup>に、塩水噴霧試験 ( SST ) 72 時間後、およびアルカリ脱脂した後に SST を実施した外観写真を示す。GF は、クロメート処理鋼板と同様、優れた耐食性を有している。

また、アルカリ脱脂後においても、耐食性がほとんど劣化せず、優れた特性を保持している。一方、皮膜の膜厚が薄いことから、導電性、溶接性が格段に優れている。大手複写機メーカー(株)リコーが鉄鋼 4 社のクロムフリー鋼板のスポット溶接性を評価した結果、GF が No.1 の性能との高い評価を得た ( Fig.16 )<sup>51)</sup>。このほか、耐指紋性、塗装性にも優れた特性を発揮する。

併せて、無塗油で難成形部品のニーズに対応して、潤滑性を付与した「ジオフロンティアコート - タイプ L」 ( GF-L ) も開発した。

|                                     | Cr-free           | Chromate                        |                               |                                   |
|-------------------------------------|-------------------|---------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|
|                                     | GEO-FRONTIER COAT | Chromate + thin organic coating | Dry-in-place chromate coating | Reacted-in-place chromate coating |
| SST 72hrs                           |                   |                                 |                               |                                   |
|                                     | No white rust     | No white rust                   | No white rust                 | Red rust                          |
| After alkaline degreasing* SST72hrs |                   |                                 |                               |                                   |
|                                     | No white rust     | No white rust                   | No white rust                 | Red rust                          |

\*Nippon Parkerizing Corp. CL - N364S

Photo 4 Appearances of the various coated products after exposure to SST for 72 hours<sup>48)</sup>

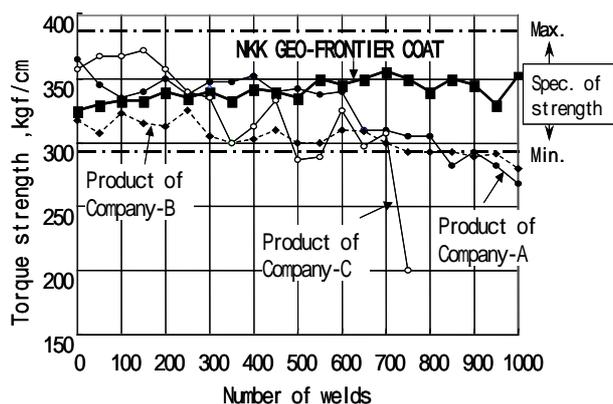


Fig.16 Weldability of various Cr-free coated steel sheets developed by each of major steel companies<sup>51)</sup>

### 4.3 工業化

GF は 1998 年に工業化され、OA・AV 機器のシャーシなどの部品に幅広く適用され、お客様から好評を得ている。また、表面処理技術全般（めっき、化成、塗装、ドライブプロセスなど）に関して日本を代表する学協会である（社）表面技術協会から、本技術の進歩性、独自性、工業化実績が高く評価され、2002 年度技術賞を受賞した<sup>50)</sup>。

## 5. おわりに

1961 年に始まった当社の表面処理鋼板は 1991 年度に生産量が 230 万トンに達している。これらの生産量の増大は、社会動向および需要家要望に応え、当社の独自技術に基づき開発された、多様な新商品が支えていると言って過言ではない。今後とも、需要家の要望を的確に捉え、環境調和を基本とした、品質優位性のある新表面処理鋼板の開発を推進して行きたい。

### 参考文献

- 1) 鈴木茂樹。“自動車長寿命化と防錆技術”。第 42 回白石記念講座。東京、2000-06。(社)日本鉄鋼協会。pp.75-92。
- 2) 松藤和雄ほか。“高耐食複合亜鉛メッキ鋼板 - NKFZ - の開発”。日本鋼管技報。No.77, pp.12-19(1978)。
- 3) 安谷屋武志ほか。“鉄 - 亜鉛合金電気めっき鋼板”。日本鋼管技報。No.90, pp.41-49(1981)。
- 4) 薄板技術部。“自動車用防錆鋼板”。日本鋼管技報。No.105, pp.119-124(1984)。
- 5) 松藤和雄ほか、発明者。日本鋼管株式会社、出願人。“裸耐食性および塗装後の耐食性に優れた電気亜鉛めっき鋼板”。特許第 1137263 号。出願 1978-11-22。
- 6) 山下正明ほか。“複合樹脂を被覆した自動車用高耐食性表面処理鋼板 1038-1043(1986)”。鉄と鋼。72, pp.1038-1043(1986)。
- 7) 高木圭治ほか。“福山 No.2 CGL の設備と操業”。NKK 技報。No.135, pp.34-42(1991)。
- 8) 鷲山勝ほか。“溶融亜鉛めっき鋼板の合金化挙動と皮膜構造”。NKK 技報。No.135, pp.49-56(1991)。
- 9) 山下正明ほか。“第 167・168 回西山記念技術講座 伸びゆく薄鋼板 / 表面処理鋼板”。東京、(社)日本鉄鋼協会。1998.158p。
- 10) 原富啓ほか。“亜鉛めっき鋼板のクロムフリー化成処理技術”。日本鋼管技報。No.91, pp.386-392(1981)。
- 11) 小川正浩ほか。“高耐食クロメート処理鋼板(UZ-NX)”。日本鋼管技報。No.95, pp.550-553(1982)。
- 12) 堀伸次ほか。“塗布型クロメート処理の耐指紋性に及ぼす影響要因”。材料とプロセス。Vol.1, p.1665(1988)。
- 13) 大村勝ほか。“防錆潤滑亜鉛めっき鋼板の品質特性”。鉄と鋼。Vol.70, S1123(1984)。
- 14) 三好達也ほか。“家電用高潤滑防錆鋼板の開発”。表面技術協会第 87 回講演大会要旨集。pp.251-252(1993)。
- 15) 三好達也ほか。“高潤滑防錆鋼板の品質特性に及ぼすベース有機樹脂および添加剤の影響”。鉄と鋼。Vol.83, pp.145-150(1997)。
- 16) 山下正明ほか。“家電用多機能有機複合被覆鋼板”。NKK 技報。No.153, pp.32-35(1996)。
- 17) 窪田隆広ほか。“有機複合被覆鋼板におけるシリカの防食機構”。材料とプロセス。Vol.4, pp.637-640(1991)。
- 18) 窪田隆広ほか。“有機複合被覆鋼板におけるシリカの防食機構”。鉄と鋼。Vol.81, pp.76-81(1995)。
- 19) 吉田啓二ほか。“家電用新プレコート鋼板の開発”。塗装工学。Vol.34, No.11, pp.396-402(1999)。
- 20) 日本経済新聞。1997 年 6 月 5 日。
- 21) 吉田啓二。“建材用塗装鋼板”。材料と環境。Vol.50, No.5, pp.210-215(2001)。
- 22) 山下正明ほか。“高耐食 55%アルミ・亜鉛合金めっき鋼板「NKK ガルバリウム鋼板」(ジーニアスコート)”。NKK 技報。No.167, pp.20-23(1999)。
- 23) 山下正明ほか。“高耐食 55%アルミ・亜鉛合金めっき鋼板(スーパージーニアスコート)”。NKK 技報。No.173, pp.49-33(2001)。
- 24) 吉田啓二ほか。“高加工性塗装 55%アルミ・亜鉛合金めっき鋼板「ガルフレックスカラー」”。NKK 技報。No.176, pp.102-103(2002)。
- 25) Kuroda, H. et al. “Characteristics of lightly tin-coated steel sheet”, Proc. 2<sup>nd</sup> International Tinplate Conference(1980), p.124。
- 26) 小野守章ほか。“薄めっきぶりきのシーム溶接性”。鉄と鋼。68(1982), S1170。

- 27) 渡辺豊文ほか. “ニッケルを下地処理した極薄 Sn めっき鋼板の特性”. 鉄と鋼. 71 (1985), S1147.
- 28) 宮崎俊三ほか. “溶接缶用不均一スズめっき鋼板の特性”. 金属表面技術. Vol.37, p.701 (1986).
- 29) 渡辺豊文ほか. “極薄錫めっき鋼板ライトウェル-Nの諸特性”. 日本鋼管技報. No.122, p.157(1988).
- 30) 岩佐浩樹ほか. “薄鍍金ぶりきへの電解クロメート処理”. 鉄と鋼. 69 (1983), S1232.
- 31) 岩佐浩樹ほか. “TFSにおける粒状金属クロムの電析挙動”. 材料とプロセス. Vol.2, p.1708(1989).
- 32) Iwasa, H. et al. “Development of a new type of electrolytic chromium coated steel with granular metallic chromium for welded cans”. Seminar on the technical and economic aspects of the manufacture and application of coated steel products, Economic commission for Europe, United Nations, 1990, Genoa (Italy).
- 33) 今津勝宏. “ラミネート板のストレッチドロー成形”. 塑性と加工. 38, 432, p.52(1997).
- 34) 宮崎俊三. ソフトドリンク技術資料, 112(1995), p.110.
- 35) 山崎方宏. ビバリッジジャパン, No.174(1996), p.98.
- 36) Owens, D. K. et al. J. Applied. Polymer. Science. 13, p.1741 (1969).
- 37) 角谷賢二ほか. 日本接着協会誌. 18. p.345(1982).
- 38) 鈴木威ほか. “一般缶用新ラミネート鋼板”. 日本鋼管技報. No.175, p.52 (2001).
- 39) F. O. Wood. Corrosion/78, NACE, Houston, TX, NACE, (1978), Paper No.7.
- 40) Fujita, S. et al. “Quantitative Corrosion control of aluminum and Steel in Lightweight automotive applications, Ed. By N. Soepenber, NACE International”. ISBN. 1-877914-88-6(1995), No.378.
- 41) Fujita, S. Proc. of 4th Int. Conf. on Zinc and Zinc alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH'98), ISIJ, ChibaTokyo, Japan, (1998), 659.
- 42) 佐々井圭三ほか. 材料とプロセス. 9, No.3(1996), 474.
- 43) 藤田栄ほか. 材料と環境. 50, (2001),p.115.
- 44) 辻川茂男. 第 111 回腐食防食シンポジウム資料, 腐食防食協会, (1996), p.1.
- 45) 藤田栄. 表面技術. 48, No.9(1997),27.
- 46) 櫻井理孝ほか. “高潤滑性合金化溶融亜鉛めっき鋼板 - PZA-N -”. NKK 技報. No.162, pp.15-20(1998).
- 47) 櫻井理孝ほか. “自動車用高潤滑合金化溶融亜鉛めっき鋼板 -PZA-N-の開発”. までりあ. Vol.40, No.2, pp.190-192(2001).
- 48) Yoshimi, N. et al. “Newly developed chromium-free thin organic composite coated steel sheets with excellent corrosion resistance”. GALVATECH'2001. pp.655-662.
- 49) 吉見直人ほか. “クロムフリー化成処理鋼板「ジオフロンティアコート」”. NKK 技報. No.170, pp.29-33(2000).
- 50) 山下正明ほか. “環境調和型高機能クロムフリー化成処理鋼板の開発”. 表面技術協会第 105 回講演大会講演要旨集. 平成 14 年度技術賞受賞記念講演. pp.461-464(2002).
- 51) 日経メカニカル. No.551, pp.33-36(2000).